

Stellungnahme von J. Christian Schön*

Nach meiner Einschätzung sind L. C. Allen und J. K. Burdett nicht sehr weit von dem Standpunkt entfernt, den ich in meinem „Highlight“^[1] vertreten habe. Wir stimmen anscheinend zumindest darin überein, daß die Quantenmechanik der angemessene Weg ist, Festkörper theoretisch zu behandeln, vorzugsweise auf ab-initio-Ebene. Es ist einsichtig, daß man auf dieser Ebene keinen Unterschied zwischen den Bindungsarten machen wird; erst nach Abschluß solcher Rechnungen könnte man versuchen, die elektronische Struktur nach bestimmten Kriterien zu klassifizieren. Diese Kriterien gäben uns dann eine klare *Definition* dessen an die Hand, was wir als kovalente, metallische oder ionische Bindung ansehen wollen.

Wenn man die Ebene der ab-initio-Rechnungen verläßt, befaßt man sich mit der Berechnung von Bandstrukturen unter Verwendung eines effektiven Potentials für die Elektronen. Wie ich bereits in meinem „Highlight“ ausgeführt habe, existiert eine Reihe von Verfahren zur Durchführung solcher Rechnungen. Die beliebtesten beruhen auf Entwicklungen der Wellenfunktion in Bloch-Funktionen aus ebenen Wellen oder Atom- oder Molekülorbitalen. Beide stellen vollständige Eigenfunktionsysteme dar (zumindest solange man Ionisierungszustände zu den Atomorbitalen hinzufügt); und eine korrekte Diagonalisierung der Hamilton-Matrix wird unabhängig von der Wahl der Basis dasselbe Spektrum für die Energien ergeben und damit identische Bandstrukturen. Hierbei ist es im Prinzip notwendig, die Hamilton-Matrixelemente für alle Paare von Eigenfunktionen zu berechnen (außer wenn sie aus Symmetriegründen identisch Null sind); es ist im allgemeinen nicht ausreichend, sich z.B. auf diejenigen Atom- oder Molekülorbitale zu beschränken, die zu benachbarten Atomen gehören.

Allen und Burdett weisen nun in ihren Punkten 1 und 2 darauf hin, daß man in vielen Systemen gute Ergebnisse mit Tight-Binding-Theorie erhält. Dem stimme ich zu – die einzige Überraschung ist der große Erfolg der Bandnäherung. Sie ziehen daraus den Schluß, daß die Tight-Binding-Theorie die beste Wahl zur Diskussion der Elektronenstruktur von Festkörpern ist. Soweit ist dies eine Sache des persönlichen Geschmacks, und ich habe keine Einwände. Ich kann allerdings nicht mehr zustimmen, wenn die Tight-Binding-Theorie der Theorie der kovalenten Bindung – einem Konzept von sehr viel lokalerer Natur als die volle Tight-Binding-Theorie, die zur korrekten Beschreibung des Festkörpers in der Bandnäherung erforderlich ist, – und all den damit verbundenen historischen Assoziationen und

Vorstellungen von z.B. gerichteten Bindungen gleich gesetzt wird.

Man kann nämlich ähnlich gute Resultate wie mit der Tight-Binding-Theorie mit ausreichend großen Entwicklungen in ebenen Wellen erhalten. Ich nehme an, daß Allen und Burdett mir zustimmen würden, daß man aufgrund dieser Tatsache nicht behaupten sollte, daß alle Substanzen als „Metalle“ angesehen werden sollten, da sie ja offensichtlich im Grunde nur mehr oder weniger gestörte Freie-Elektronen-Systeme seien. Eine solche Schlußfolgerung würde dazu führen, daß man kovalente oder ionische Isolatoren als „Metalle“ mit Bandlücke beschrieb. Faßt man diese Überlegungen zusammen, ist einsichtig, daß bei einer Beschreibung des Festkörpers auf einem angemessenen quantenmechanischen Niveau die Unterscheidung zwischen den verschiedenen chemischen Bindungskonzepten nicht länger von großer Bedeutung ist. Als ein Beispiel mögen die Elemente der Gruppe 4 von C (Diamant) bis Pb dienen. Ihre elektronischen Strukturen können sowohl mit Hilfe von ebenen Wellen als auch mit Atomorbitalen berechnet werden, die beim Übergang von C zu Pb das Verschwinden der Bandlücke zeigen. Aber wenn man eine Klassifizierung nach den Bindungsverhältnissen versuchte, würde man dem Diamant „gerichtete“ kovalente Bindungen zuschreiben und „ungerichtete“ metallische Bindungen dem Blei in der fcc-Struktur.

Schließlich vermitteln mir die Argumente unter Punkt 1 das Gefühl, daß die Autoren mit dem Begriff „Bindung“ am liebsten immer eine Zwei-Körper-Wechselwirkung verbinden möchten, entweder in Form eines effektiven Potentials oder in der eines Überlappungsintegrals. Aber bereits im Falle des π -Systems, das in Punkt 3 erwähnt wurde, oder der Drei-Zentren-zwei-Elektronen-Bindungen ist eine solche Auffassung ziemlich problematisch. Man könnte vielleicht argumentieren, daß die Bindungen im Benzolmolekül immer noch zwischen (nächsten) Nachbarn vorliegen und daß die π -Elektronen nur diese Bindungen verstärken. Aber wenn man dies zuläßt, dann könnte man auch die metallische Bindung als z.B. eine van-der-Waals-Bindung beschreiben, die durch den Energiegewinn aufgrund der Delokalisierung der Valenzelektronen über den ganzen Kristall verstärkt wird. Es ist natürlich schwierig, eine einfache heuristische Variante z.B. des Lennard-Jones-Potentials niederzuschreiben, die für eine Zwei-Körper-Beschreibung der kohäsiven Energie eines Metalls geeignet ist, aber dasselbe Problem trifft auch auf das kovalente Bild zu, in dem wegen der gerichteten Natur der Bindungen ein passendes effektives Potential mindestens Drei-Körper-Terme einbeziehen muß.

[*] Dr. J. C. Schön
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-53121 Bonn
Telefax: Int. + 228/73-5660
E-mail: une419@ibm.rhrz.uni-bonn.de

[1] J. C. Schön, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1183; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1081.